Best Available Copy

WIDE BAND REFLECTION TYPE POLARIZING PLATE

Patent number:

JP11248943

Publication date:

1999-09-17

Inventor:

VERRALL MARK; SLANEY KIM; ARGENT JOHN

PHILIP; COATES DAVID MERCK PATENT GMBH

Applicant: Classification:

- international:

G02B5/30; G02B5/08; G02F1/1335; C09K19/38;

C09K19/52

.- european:

C09K19/38; G02B5/30L; G02F1/1335P5

Application number: JP19980280508 19980917 Priority number(s): EP19970116151 19970917

Also published as:

US6099758 (A1) GB2329899 (A) DE19842701 (A1)

Report a data error here

Abstract of JP11248943

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a wide band reflection polarizing plate which shows improved off-axis luminance in a wide visual angle and which has a band width including the whole visible spectra by applying and polymerizing a specified polymerizable material between two different substrates. SOLUTION: Two films comprising different materials from each other, for example, a glass substrate and a plastic film are used as the substrates. A mixture of a chiral polymerizable mesogen material containing at least one kind of nonchiral polymerizable mesogen compd., at least one kind of chiral compd. which may be polymerizable and (or) may form an intermediate phase, and a polymn. initiator is applied between the two substrates and polymerized. At least one of the substrate has a barrier layer on the surface adjacent to the polymerizable material film. The barrier layer is preferably an oxygen barrier layer comprising polyvinylalcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平11-248943

(43)公開日 平成11年(1999)9月17日

G 0 2 B 5/30 G 0 2 B 5/30 5/08 A G 0 2 F 1/1335 5 1 0 G 0 2 F 1/1335 5 1 0	(51)Int. Cl. 6		識別記	号		F I				
	G 0 2 B	5/30				G 0 2 B	5/30			
G O 2 F 1/1335 5 1 O G O 2 F 1/1335 5 1 O		5/08					5/08		A	
	G 0 2 F	1/1335	5 1 0			G 0 2 F	1/1335	5 1 0		
// C O 9 K 19/38 C O 9 K 19/38	// C09K 1	19/38				C 0 9 K	19/38			
19/52	1	19/52					19/52			
審査請求 未請求 請求項の数12 FD (全26頁)	審	香請求 き	未請求	請求項の数12	F D			(全2	(6頁)	

(21)出願番号

特願平10-280508

(22)出願日

平成10年(1998)9月17日

(31)優先権主張番号 97116151.8

(32)優先日

1997年9月17日

(33)優先権主張国

ドイツ (DE)

(71)出願人 591032596

メルク パテント ゲゼルシャフト ミッ ト ベシュレンクテル ハフトング Merck Patent Gesell schaft mit beschrae nkter Haftung ドイツ連邦共和国 デーー64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ **-セ 250**

(74)代理人 弁理士 葛和 清司 (外1名)

最終頁に続く

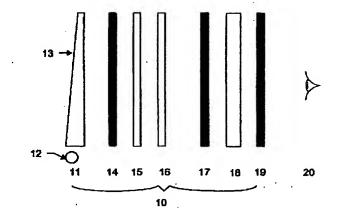
(54) 【発明の名称】広帯域反射型偏光板

(57)【要約】 (修正有)

【課題】広視角で優れた光学的性質、特にオフー軸明度 を示し、光の可視スペクトルの実質的部分~全体を包含 する帯域を備える広帯域反射型偏光板を提供する。

【解決手段】プレーナ配向ラセン状ねじれ構造の高分子 化メソゲン材料層を有し、

- a) 1種以上の非カイラル重合性メソゲン化合物、
- b) 重合性および/または中間相形成性でもよい1種以 上のカイラル化合物、
- c) 重合開始剤を含有するカイラル重合性メソゲン材料 混合物を、基体上または基体2枚の間に層状塗布し、分 子ラセン軸がこの層の横向きに伸びるようにプレーナ配 向させ、熱または放射線にさらして重合させ、必要に応 じて基体を重合した材料から取り除いた広帯域反射型偏 光板であって、
- イ) 重合性材料を2枚の相違する基体間に塗布、重合さ せおよび/または
- 口) 基体の1枚以上が重合性材料膜の隣接表面上にバリ アー層を有する偏光板、その製造方法およびそれを備え た液晶ディスプレイ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】プレーナ配向を有するラセン状ねじれ分子 構造を示す高分子化メソゲン材料の層を有し、かつ

- a) 少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物、
- b) 重合性および (または) 中間相形成性でもあることができる、少なくとも1種のカイラル化合物、
- c) 重合開始剤を含有するカイラル重合性メソゲン材料の混合物を、基体上にまたは2枚の基体間に、層状に塗布し、分子のラセン軸がこの層に対して横向きに伸びているようにブレーナ配向に配向させ、次いで熱または活性照射線にさらすことによって重合させ、次いで必要に応じて、この基体を重合された材料から取り除く、方法によって得られる広帯域反射型偏光板であって、
- イ)上記重合性材料を2枚の相違する基体間に塗布し、 次いで重合させ、および(または)
- ロ)上記基体の少なくとも1枚が上記重合性材料の膜に 隣接している表面上にバリアー層を有する、ことを特徴 とする、前記広帯域反射型偏光板。

【請求項2】基体の少なくとも1枚がプラスティックフィルムである、請求項1に記載の反射型偏光板。

【請求項3】相違する重合抑制特性を示す2枚の基体を 使用する、請求項1または2のいずれか一項に記載の反 射型偏光板。

【請求項4】基体の少なくとも1枚が酸素バリアー層を 有する、請求項1、2または3のいずれか一項に記載の 反射型偏光板。

【請求項5】酸素バリアー層が基本的に、ポリビニルアルコール (PVA) からなる、請求項 $1\sim4$ のいずれか一項に記載の反射型偏光板。

【請求項6】酸素バリアー層の厚さが 0.5μ m~ 20μ m、特に 1μ m~ 10μ mである、請求項 $1\sim5$ のいずれか一項に記載の反射型偏光板。

【請求項7】中心波長、反射スペクトルの形状または帯域幅および視角依存性などの反射型偏光板の反射特性が、2枚の相違する基体および(または)基体の少なくとも1枚上に塗布されているパリアー層の使用により制御されている、請求項1~6のいずれか一項に記載の反射型偏光板。

【請求項8】分子ラセンのビッチが、当該偏光板の面に対して垂直方向に非対称に変化している、請求項1~7のいずれか一項に記載の反射型偏光板。

【請求項9】少なくとも200nmの反射帯域幅を有する、請求項 $1\sim8$ のいずれか一項に記載の反射型偏光板。

【請求項10】請求項1~9のいずれか一項に記載のプレーナ配向を有するラセン状ねじれ分子構造を示す高分子メソゲン材料の膜を有する広帯域反射型偏光板の製造方法。

【請求項11】請求項1~9のいずれか一項に記載の広 50

帯域反射型偏光板の液晶ディスプレイにおける使用。

【請求項12】液晶セルおよび請求項1~9のいずれか一項に記載の広帯域反射型偏光板を含みさらに任意に、少なくとも一つの下記要素を含む液晶表示デバイス: i)反射型偏光板により反射される帯域の波長の約0. 25倍であるリターデーションを有する光学リターデー

ションフィルム、ii)直線偏光板、

iii) ホメオトロピック配向または傾斜配向したホメオトロピック配向を有するアニソトロピックポリマー材料の膜を含む補償膜。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、広帯域反射型偏光板(broadband reflective polarizer)およびその製造方法、およびまたこのような広帯域反射型偏光板を備えた液晶ディスプレイに関する。

[0002]

20

30

ない。

【従来の技術】従来技術の液晶ディスプレイは、多くの場合に、光路における光吸収により明度の減少を示し、これは特にディスプレイに用いられる直線偏光板により誘発される。例えば、バックライト型ディスプレイでは、これらの偏光板がバックライトから発光される光強度の60%以上を吸収することができる。従って、円形反射型偏光板[以下の記載において、簡単に「反射型偏光板」(reflective polarizers)と称する]が開発されており、これは未偏光の光を偏光された光に非常に効果的に変えることができる。これらの反射型偏光板は通常、例えばラセン状ねじれ分子構造を示し、かつまたプレーナ配向、すなわち分子ラセンの軸が、当該膜の平面に対して実質的に垂直である配向を示すコレステリック液晶などのカイラル液晶材料の膜を有する。

【0003】このような反射型偏光板に未偏光の光が入 射されると、その光強度の50%は、分子ラセンのねじ れ方向と同一のねじれ方向に円形に偏光された光として 反射され、他方で残りの50%は透過される。反射光 は、ディスプレイのバックライト中で偏光が消され(あ るいはその偏光方向が逆向にされ)、次いで偏光板に再 入射される。この様相で、反射型偏光板に入射された一 定波長帯域の未偏光の光の100%を円形偏光の光に変 えることができる。この円形偏光された光は、四分の一 波長光学リターダーおよびまた場合により補償膜によっ て直線偏光された光に変えられる。上記したように反射 型偏光板によって反射された波長の帯域幅△入は、方程 式 $\Delta\lambda = \Delta n \times p$ に従い、メソゲン材料の複屈折値 Δn および分子ラセンのピッチpに依存する。従って、この 帯域幅は材料の複屈折値により制限される。しかしなが ら、液晶ディスプレイで使用する場合、偏光板の帯域幅 は可視波長範囲の実質的部分を包含していなければなら

【0004】最近、入射光のうちのより広い波長帯域の光を反射する反射型偏光板が開発された。これらの偏光板はラセン状ねじれ構造およびプレーナ配向を有する液晶材料からなり、その分子ラセンのピッチが当該膜に対して垂直方向に変化していることをさらに特徴としており、これにより広い反射波長の帯域幅が得られる。ヨーロッパ特許出願EP0606940には、400nmまでの帯域幅を有する円形反射型偏光板が記載されており、この偏光板は高分子コレステリック液晶膜からなる。広帯域反射型偏光板の適当な製造方法は、例えばコレステリック相を有する重合性液晶材料を基体上に、あるいは2枚の基体間に、薄膜形態で塗布し、この材料をブレーナ配向に配向させ、次いでこの材料を重合させ、ラセン状にねじれたプレーナ液晶相構造に固定させることからなる。

【0005】このような広帯域反射型偏光板は、四分の一波長薄膜およびまた場合により補償膜とともに液晶ディスプレイに使用されると、垂直視射で60~70%まで増加した明度を付与することができる。しかしながら、さらに広い視角では、広帯域反射型偏光板を備えた20ディスプレイの輝度は減少され、通常、60°の立体視野角内のある角度において、慣用の直線偏光板(通常、二色性偏光板)を備えたディスプレイの輝度以下に低下する。この現象が水平視覚面で生じる角度は、クロスオーバー角と称される。高い明度を有する広帯域コレステリック相偏光板の場合、これは通常、補償膜を使用した場合に、50°付近の最大値で生じる。さらにまた、広い視角では、このような広帯域反射型偏光板により透過される光の望ましくない色変化がしばしば見られる。

[0006]

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、広い 視角において、改善された光学的性質、特に改善された 斜め観察時(オフーアキシス)輝度を示し、かつまた光 の可視スペクトルの実質的部分を包含する広い帯域幅を 備え、理想的場合には、可視スペクトル全体を包含する 帯域幅を有する広帯域反射型偏光板を提供することにある。本発明のもう一つの課題は、このような偏光板を備えた液晶表示デバイスを提供することにある。本発明のもう一つの課題は、このような広帯域反射型偏光板の製造方法、特に大量生産に適する製造方法を提供すること 40 にある。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明により、プレーナ 配向を有するラセン状ねじれ分子構造を示す高分子メソ ゲン材料の膜を有する広帯域反射型偏光板であって、こ の反射型偏光板を、

- a) 少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物、
- b) 重合性でもありおよび (または) 中間相形成性でも あることができる、少なくとも1種のカイラル化合物、

- c) 重合開始剤を含有するカイラル重合性メソゲン材料の混合物を、基体上にまたは2枚の基体間に、膜形態で塗布し、分子のラセン軸が膜に対して横向きに伸びているようにプレーナ配向に配向させ、次いで熱または活性照射線にさらすことによって重合させ、次いで必要に応じて、この基体を重合した材料から取り除く、方法によって得るにあたり、
- イ)上記重合性材料を2枚の相違する基体間に塗布し、 次いで重合させ、および(または)
- 10 口)上記基体の少なくとも1枚が上記重合性材料の膜に 隣接している表面上にバリアー層を有する、ことを特徴 とする方法によって製造される広帯域反射型偏光板の光 学的性質が偏光板の製造方法に対して非常に敏感である ことが見出された。例えば、このような偏光板の斜め観 察時(オフーアキシス)輝度が、その間に重合性液晶材 料を塗布し、配向させ、次いで硬化させる基体を上記お よび後記の方法に従い変えることによって改善できるこ とが見出された。
- 【0008】特に、重合性材料の硬化に際して、その重 合速度に対して相違する作用を示す基体、例えば相違す る抑制特性などを有する基体を使用した場合、偏光板の 斜め観察時 (オフーアキシス) 輝度を格別に増加させる ことができることが見出された。これは、例えば重合性 メソゲン材料と接触しているようにバリアー層により基 体表面を覆うことによって達成することができる。EP 0606940に記載されている広帯域反射型偏光フィ ルムはガラス基体上に調製されている。しかしなから、 ガラス基体の使用を包含する方法は、小型試供品を製造 する場合にのみ有効である。大面積を有するフィルム 30 を、特に大量生産する場合、ガラス基体は全く適さな い。従って、本発明のもう一つの目的は、大量生産に特 に適する効率的で、価格的に有効に広帯域反射型偏光板 を製造する方法を提供することにある。本発明の他の目 的は下記の説明から当業者にとって自明である。
 - 【0009】上記課題を下記に説明する方法によって得られる広帯域反射型偏光板により達成することができ、かつまた従来技術の欠点を克服することができることがここに見出された。本発明による方法によって製造される広帯域反射型偏光板は、液晶ディスプレイに使用した場合、慣用の直線偏光板(例えば二色性偏光板など)に比較して、広い視角おいて高い輝度および格別の輝度利得を示すという点で特に有利である。ある場合、本発明による広帯域反射型偏光板を用いると、測定した全視角範囲全体にわたり、クロスーオーバー角が全く見られないことさえある。さらにまた、本発明による広帯域反射型偏光板は、機械的性質および光学的性質の高温安定性を示す。
 - 【0010】図面の簡単な説明図1は、本発明の具体的 態様に従う表示デバイスを示す。図2.1は例1~6に 記載の光学測定用の第一の装置Aを示している。図2.

2は例1~6に記載の光学測定用の第二の装置Bを示し ている。図3.1、4.1、5.1、6.1、7.1お よび8.1は例1、2、3、4、5および6に従いそれ ぞれ製造された広帯域反射型偏光板の透過スペクトルを 示しており、ここで曲線 (a) は透過光を示し、そして 曲線(b)は反射光を示す。図3.2、4.2、5. 2、6.2、7.2および8.2は、例1、2、3、 4、5および6に従いそれぞれ製造された広帯域反射型

偏光板を備えた図2.1に示されている装置Aについて 型偏光板を備えていない図2.2に示されている装置B にかかわり測定された相対輝度対視角(曲線B)を示 す。

【0011】発明の詳細な説明

本発明の課題の一つは、プレーナ配向を有するラセン状 ねじれ分子構造を示す重合メソゲン材料の膜を有する広 帯域反射型偏光板であって、この反射型偏光板を、

- a) 少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合 物、
- b) 重合性および(または)中間相形成性であることも できる、少なくとも1種のカイラル化合物、
- c) 重合開始剤を含有するカイラル重合性メソゲン材料 の混合物を、基体上にまたは2枚の基体間に、膜形態で 塗布し、分子ラセン軸が膜に対して横向きに伸びている ようにプレーナ配向に配向させ、次いで熱または活性照 射線にさらすことによって重合させ、次いで必要に応じ て、この基体を重合した材料から取り除く、方法によっ て得るにあたり、

【0012】イ) 上記重合性材料を2枚の相違する基体 間に塗布し、次いで重合させる、および(または)

口)上記基体の少なくとも1枚が上記重合性材料の膜に 隣接している表面上にバリアー層を有する、ことを特徴 とする広帯域反射型偏光板を提供することにある。本発 明のもう一つの課題は上記および後記する広帯域反射型 偏光板の製造方法を提供することにある。

【0013】本発明のもう一つの課題は、液晶セルおよ び上記および後記する反射型偏光板を備えており、およ びまた任意に下記の構成要素の少なくとも一つを備えた 液晶ディスプレイを提供することにある:

i) 反射型偏光板によって反射される帯域の波長のほぼ 40 0.25倍のリターデーションを有する光学リターデー ション膜、

i i) 直線偏光板、

iii) ホメオトロピック配向または傾斜配向したホメ オトロピック配向を有するアニソトロピックポリマー材 料の膜からなる補償膜。

【0014】本発明の好適態様は下記態様に関する: ★上記方法によって得られ、上記基体の少なくとも1枚 がプラスティックフィルムである広帯域反射型偏光板。

★上記方法によって得られ、相違する重合抑制特性を示 50 ンク上におけるそれらの波長と定義され、その曲線は絶 .

す2枚の基体が使用されている広帯域反射型偏光板。

★上記方法によって得られ、1枚の基体が、好ましくは 基本的にポリビニルアルコール (PVA) からなる酸素 バリアー層を有する広帯域反射型偏光板。

★上記方法によって得られ、上記酸素バリアー層の厚さ が $0.5 \mu m \sim 20 \mu m$ 、特に $1 \mu m \sim 10 \mu m$ である 広帯域反射型偏光板。

★上記方法によって得られ、その中心波長、反射スペク トルの形状または帯域幅などの反射特性およびこれらの 測定された相対輝度対視角(曲線A)および広帯域反射 10 反射特性の視角依存性が2種の相違する上記基体の使用 および (または) 上記基体の少なくとも1枚上に塗布さ れているバリアー層の使用により制御されている広帯域 反射型偏光板。

> 【0015】★少なくとも200nmの反射帯域幅を有 する広帯域反射型偏光板。

> ★分子ラセンのピッチが、偏光板の面に対して垂直方向 に非対称に変化している広帯域反射型偏光板。

★非対称ビッチ構造を有し、偏光フィルム面に対して垂 直方向に、この分子ラセンのビッチが当該偏光フィルム の一縁端の小さい数値から当該偏光フィルムの反対側の 20 一縁端のより大きい数値まで実質的に増加している広帯 域反射型偏光板。

★上記方法によって得られ、高分子材料が三次元構造の ネットワークを形成している広帯域反射型偏光板。

★上記方法によって得られ、カイラル重合性メソゲン材 料が、1個の重合性基を有する少なくとも1種のカイラ ル重合性メソゲン化合物および1個の重合性基を有する 少なくとも1種の非カイラル重合性メソゲン化合物を含 有する広帯域反射型偏光板。

30 【0016】★上記方法によって得られ、カイラル重合 性メソゲン材料が、1個の重合性基を有する少なくとも 1種のカイラル重合性メソゲン化合物および2個または 3個以上の重合性基を有する少なくとも1種の非カイラ ル重合性メソゲン化合物を含有する広帯域反射型偏光 板。

★上記方法によって得られ、カイラル重合性メソゲン材 料が、少なくとも1種の非重合性カイラル化合物および 1個または2個の重合性基を有する少なくとも1種の非 カイラル重合性メソゲン化合物を含有する広帯域反射型 偏光板。

★上記光学素子Ⅰ、ⅠⅠおよび任意にまたⅠⅠⅠを備え ており、直線偏光板が好ましくは、反射型偏光板と液晶 セルとの間の光路に配置されている液晶表示デバイス。 ★上記光学要素Ⅰ、ⅠⅠおよび任意にまたⅠⅠⅠを備え ており、直線偏光板 I I の光学軸と光学リターデーショ ン膜の主要光学軸との間の角度が、30度~60度であ る液晶表示デバイス。本発明の反射型偏光板によって反 射される波帯域の最小及び最大波長、即ち波帯域の両端 は、この応用においては、反射スペクトルの所定のフラ

・ と

10

対値において最も急峻な傾斜を有する。図3.1~8. 1参照。帯域幅は単に最小波長と最大波長との間の差と して示される。中心の反射波長は、最小波長と最大波長 の相加平均として示される。

【0017】本発明による広帯域反射型偏光板の上記製 造方法において、基体はカイラル重合性メソゲン材料の 重合特性に対する格別の効果、例えば重合を抑制した り、重合鎖の成長停止により分子量を減少させたり、ま たはこれらの効果の2またはそれ以上の組合わせによる 効果を有することができる。一例として、プラスティッ ク基体上で重合させる場合、重合性メソゲン化合物、特 に重合性基としてアクリレート基を有する化合物の相対 重合速度は次の順序で減少することが証明された: PV A (>5μm) 塗布PET>PET>TAC。PVA塗 布PET上での重合速度はまた、PVA層の厚さを変え ることによって調節することができる。PETなどのポ リエステル基体のように、強い抑制効果を有する基体の 間にある重合性メソゲン混合物の層を重合する場合、抑 制効果は層中に何ミクロンにも及び表面から10 µmの 距離をもつ層内での領域でも観察され得る。従って、本 発明の方法に従い、カイラル重合性メソゲン材料の層を 例えば混合物の重合化に対して異なる抑制効果を有する 2枚の異なる基体間で硬化させることによって、この層 の厚みを通して重合速度勾配を得ることができる。これ は、この層の、第1の基体と密接している領域における 重合速度が、第2の基体と密着し、該層の中心領域とは 相違していることによる。生成するポリマーのらせんピ ッチは重合速度に依存することから、これにより生成す るポリマーフィルムの厚みを通してらせんピッチ勾配が もたらされる。

【0018】例えば、重合性混合物が一方の基体が他方 の基体より抑制効果の大きい2つの基体間で配向して塗 布され、重合される場合、生成するポリマーフィルムは 抑制効果の小さい基体の方に向いているフィルムの側は 短いピッチで、抑制効果の大きい基体の方に向いている フィルム側は、長いピッチを有している非対称ピッチ構 造を有する。一定のフィルム厚において、ヒッチ勾配の 増加は、ビッチの全変化の増加につながり、反射型偏光 板の幅の増加をもたらす。従って、製造プロセスにおい て異なる重合化抑制効果を有する2つの基体を用いて非 40 対称ピッチ勾配及び/又は広幅を有する反射型偏光板を 製造することは可能である。他方、層重合性混合物が例 えば強い抑制効果を有する2つの同一の基体間で重合す ると、層の中心領域は速やかに重合し、表面に近い層領 域では、かなり遅い速度で重合することになる。従っ て、得られるポリマーは、中心領域で短いピッチ、フィ ルムの両表面に向かって長いビッチというように、実質 的に対称ピッチ構造を有する。非対称ピッチ勾配を有す る本発明による広幅反射型偏光板はとくに好適である。 これらの偏光板は、液晶ディスプレイで用いられると、

とくに高い輝度を有し、大きい視覚でも改善された輝度 を有する。さらに、重合性材料をとおして、重合反応の 増大した抑制により全反射スペクトルをシフト化するこ とが可能であり、従って、反射型偏光板の中心反射波長 を高い波長の方にシフトすることができる。

【0019】本明細書全体をとおして、本発明による光 学フィルムに関連して、あるいは例えば補償膜または偏 光フィルム膜などの光学フィルム組み合わせに関連して 使用されている視角 (viewing angle) の用語は、当該 フィルムの平面の垂直線に対する視覚角度であって、例 えばこのフィルムのコントラスト、明度および (また は)色の移動が意図する用途に対して許容されるレベル にあることを特徴とする角度であると理解されるべきで ある。本発明の第一の態様は、本発明による方法で相違 する重合特性を示す2枚の基体、例えば重合性メソゲン 材料の硬化速度に対して相違する抑制作用を有する2枚 の基体を使用することにある。本発明の第二の態様は、 本発明による方法で使用する基体の重合特性を変え、所 望のピッチ勾配を得ることにある。一例として、重合性 材料の重合に対する基体の抑制作用を減少させるバリア ・一層により基体を覆うことができる。

【0020】従って、本発明の第一の好適態様は、上記 方法において、2枚の相違する基体間に、特に当該重合 性材料の重合に対して相違する作用を有する2枚の基体 間に、カイラル重合性メソゲン材料を塗布する方法に関 する。これはまた、これらの基体の内側表面が相違して いるものと理解することができ、ここで基体の内側表面 の用語は重合性材料に隣接する表面を意味する。一例と して、相違する材料からなる2枚のフィルム、例えば1 30 枚のガラス基体と1枚のプラスティックフィルム、ある いは例えばPET膜およびTAC膜などの2種の相違す るプラスティックフィルムを、基体として使用すること ができる。上記のとおり、本発明の重合性混合物のプラ スチック基体上での重合速度は、PVA>PET>TA Cの順番でそれぞれ被覆されたPETが減少する。従っ て、このグループから選択される基体の異なる組合せを 用いることによって、バリヤー層を用いなくても所望の ヒッチ勾配を有するポリマーフィルムを得ることができ る。本明細書中の説明により所望の物性を有する本発明 の偏光板を実現するために、当業者はさらに適当な基体 の組合せを選択することができる。さらに適当な基体の 組合せは、例からも挙げることができる。別法として、 同一または相違する2枚の膜を使用し、これらの基体の 一方の内側表面をもう一方の基体の内側表面とは相違す る材料の膜で覆うことができ、あるいは両方の内側表面 を相違する材料で覆うことができる。例えば、基体とし て2枚のプラスティックフィルムを使用し、これらのフ ィルムの一方の内側表面に酸素パリアー層を塗布し、か つまた他方のフィルムは未被覆のままにすることができ

【0021】この基体の内側表面を被覆する材料は、例 えば慣用の技術を用いて基体上に当該材料を塗布するこ とによって、あるいは基体上に当該材料の薄膜を積層す ることによって適用することができる。例えばTAC膜 およびPET膜などの2枚の相違するプラスティックフ ィルムを使用すると特に好ましい。もう一つの好適態様 では、2枚の相違するまたは同一のプラスティックフィ ルム、好ましくはPETまたはTACを使用し、このう ちの少なくとも1枚を酸素バリア一層、好ましくはPV A膜で被覆する。本発明の第二の好適態様は、少なくと も基体の一つがバリアー層で被覆された上記方法に関す る。バリアー層は種々のガス、とくに酸素、湿気及び/ 又はラジカル性又はイオン性の不純物が基体を透過した り、基体から重合性混合物中に透過することを防ぐが、 この不純物は重合反応を抑制するものである。従って、 重合性混合物に対する基体の抑制効果はバリアー層によ り減少するか除去されさえする。好ましくは酸素/及び 又は水を除去するバリア一層が用いられる。たとえば重 合性材料が、一方が酸素バリア一層でコートされた2つ の基体の間で配向され、重合されている場合、生成した ポリマーフィルムは非対称のピッチ構造を有し、バリア 一層をもつ基体の方に向いたフィルム側は短いビッチで あり、バリアー層をもたない基体の方に向いたフィルム 側は長いビッチである。バリア一層としては原則的に、 この目的に当業者に知られている全ての材料を使用する ことができる。代表的に使用されるバリアー層用材料 は、アルミニウム、酸化アルミニウム、あるいは各種酸 化シリコンなどの無機材料である。

9

【0022】酸素バリア一層としては、例えば食品の保 存寿命を改良するために食品包装業界で使用されている 材料を使用することができる。酸素バリアー層として使 用するのに好適な材料はポリビニルアルコール(PV A) である。バリアー層用材料は、代表的に数ミクロン 範囲の厚さを有する薄膜として沈着させる。ある場合に は、 0.1μ mよりも薄い膜であることさえできる。こ の沈着は公知方法によって、例えば基体上にスパッタリ ングするか、または蒸着させることによって達成するこ とができる。好適には、酸素バリアー層は、本発明の方 法で使用される基体にバリアー層用材料の薄膜を慣用の 技術で塗布することによって形成される。一例として、 PVA酸素バリアー層は、代表的に10,000~50 0,000の分子量を有するPVAの約5~30%水溶 液から塗布し、約10~100µmの湿潤厚さを得、次 いで溶剤を蒸発させた後に、約1~10μmの塗布厚さ を得ることができる。このバリア一層は好ましくは、 0.5~20μm、特に1~10μm、非常に好ましく は $2\sim7\mu$ mの厚さを有する。

【0023】酸素バリアー層としてPVAを使用する と、PVAが本発明による方法で使用される重合性メソ ゲン材料のホモジニアス(すなわちプレーナ)配向をも

たらすという追加の利点が得られる。重合性メソゲン材 料のホメオトロビック配向または傾斜配向を促進する酸 素バリアー層用材料を使用する場合、このバリアー層の 頂上表面上での重合性混合物のプレーナ配向を促進させ る追加の配向膜を適用することもできる。2枚の基体を 使用する、この好適態様に従う方法において、一方の基 体の内側表面を酸素バリア一層で被覆すると特に好まし い。両基体の内側表面を酸素バリアー層で被覆するとさ らに好ましい。もう一つの好適態様は、上記本発明によ る方法において、重合性メソゲン材料層を単一基体上で 重合し、層のフリーの側を空気または不活性気体に接触 させる。この場合、空気又は不活性ガスが単一基体と比 較して重合性材料に対する異なる重合抑制効果を示す第 2の基体に置き換わる。この態様は、10μm以下の厚 みの薄い偏光板の製造に特に好適である。空気が用いら れる場合、単一基体の内面は、フリーの空気表面と比較 して、重合性メソゲン材料に対して減じられた重合性抑 制効果を示すバリア一層、好ましくは酸素バリア一層で 被覆される。その結果、空気側は長いビッチ、単一基体 側は短いビッチの重合フィルムが得られる。

【0024】本発明による広帯域反射型偏光板により反 射される波長帯域は、理想的には可視スペクトル全体、 好ましくは400~900nmの範囲の波長を包含す。 る。大部分の用途において、450~800mmの範囲 内の反射波長帯域が受け入れられる。特定の態様では、 480~700nmの範囲内の反射波長帯域も依然とし て適当である。波長帯域の帯域幅は好ましくは、200 nmよりも広く、特に好ましくは300nmよりも広 く、非常に特に好ましくは400nmよりも広い。本発 明による広帯域反射型偏光板の透過スペクトルの透過率 対波長曲線は(この曲線は、例えば図3.1から8.1 に示されている)、対称形状または非対称形状であるこ とができる。これは単峰形または双峰形であることがで き、あるいは多峰分布を示すこともできる。これは1 つ、2つまたは2つ以上の反射の局所最大値を示すこと ができることを意味する。本発明の好適態様は、このス ペクトルが単峰形のピーク分布を示すことを特徴とす

【0025】本発明による広帯域反射型偏光フィルムは、そのラセン状ねじれ分子構造のラセンのピッチがフィルムの平面に対して垂直方向で変化していることを特徴としている。この変化は対称的である、すなわちピッチが当該フィルムの中央部の最低値からフィルムの外側縁端部に向かって増大しているか、または当該フィルムの中央部の最大値からフィルムの外側縁端部に向かって減少していることができ、あるいはこの変化は非対称である、すなわちピッチが当該フィルムの一縁端部の小さい数値から当該フィルムの反対側の一縁端部の大きい数値まで実質的に増大していることができる。好ましくは、本発明による反射型偏光フィルムは非対称構造のラ

センピッチを示す、すなわちこのフィルムに対して垂直 方向に、ピッチが当該フィルムの一縁端部の小さい数 値、好ましくは最低値から当該フィルムの反対側の一縁 端部の大きい数値、好ましくは最大値まで実質的に増大 しているような非対称構造のラセンピッチを示す。

【0026】直線偏光された光を生じさせるために、例 えば液晶ディスプレイで使用する場合、本発明による反 射型偏光膜は、光学リターデーションフィルムと組み合 わせて使用すると好ましい。この光学リターデーション フィルムは、その光学リターデーションが当該広帯域反 射型偏光板によって反射される帯域幅の中心の波長の約 0.25倍であるように選択される複屈折性材料の膜か らなる。その結果として、このリターダーは円形偏光さ れた光を直線偏光された光に変える四分の一波長板また は薄膜(QWF)として動作する。QWFとしては、例 えば延伸PET、PVA、PCまたはTACなどの延伸 プラスティックフィルムを使用することができる。配向 させた高分子液晶材料のフィルムを使用することもでき る。QWFは、分離している光学素子として反射型偏光 板に接触させることができる。好ましくは、反射型偏光 板とQWFとを、これらがそれぞれ光学素子を形成して いるように集積させることができる。これは、例えば反 射型偏光板を製造した後に、この偏光板とQWFとを一 緒に積層することによって達成することができる。

【0027】もう一つの好適態様において、カイラル重 合性メソゲン材料をQWF上に直接塗布し、硬化させ る。この場合、QWFは基体としての役目を果たし、こ れにより製造方法を単純にすることができる。1個のQ WFを反射型偏光板とともに使用する場合、そのリター デーションは代表的に、波長の減少に従い増大する。こ の理由は、複屈折値がより小さい波長に向かって増加す るからである。分散としても知られているこの複屈折値 の広がりは、ある種の物質、例えばPAVなどでは小さ いが、別の物質、例えばPCおよびPETなどでは大き い。これはQWFのリターデーションと反射型偏光板に より反射される波長との間のミスマッチを導く。その結 果として、円形偏光された光からの直線偏光された光へ の変換は、偏光板の帯域幅全体にわたっては最適ではな くなる。これは特に、広帯域偏光板の欠点であることが できる。

【0028】従って、もう一つの好適態様において、本発明による液晶表示デバイスは2枚または3枚以上の光学リターデーション膜の組み合わせを備えており、これらの膜のリターデーションは、各膜のリターデーションの差異により、この組み合わせの真性リターデーションが当該偏光板の反射帯域幅の実質的部分にわたり、当該偏光板により反射される光の波長の約0.25倍であるように選択する。この膜組み合わせを次いで、QWFとして本発明による反射型偏光板とともに使用する。もう一つの好適態様において、本発明による反射型偏光板お50

よびQWFを補償膜と一緒に使用し、反射型偏光板および(または)QWFにより透過される光の相リターデーションの視角依存性を補償する。この補償膜はQWFのどちらかの面に隣接して配置することができる。好ましくは、その相リターデーションが、反射型偏光板の相リターデーションに対して視角の幅範囲全体で、符号で反対であり、かつまた大きさで実質的に等しい補償膜を使用する。

【0029】特に好ましくは、ホメオトロピック配向ま たは傾斜ホメオトロピック配向を有するアニソトロピッ クポリマー材料の膜からなる補償膜を使用する。もう一 つの好適態様において、カイラル重合性メソゲン材料を 基体としての役目も果たすQWFおよび (または) 補償 膜の上に直接塗布し、次いで硬化させる。この場合、補 償膜およびQWFは、本発明の方法で使用されるカイラ ル重合性メソゲン材料の構造と類似の構造を有するメソ ゲン基を含有する高分子液晶または高分子メソゲン材料 の膜からなる。以下で式 I で表わす 1 種または 2 種以上 の非カイラル重合性化合物を含有する重合性混合物から 形成された補償膜およびQWFは特に好適である。これ によって、本発明による反射型偏光板の光学特性を上記 のとおりに改善することができ、また同時に、本発明に よる反射型偏光板および補償膜および(または)QWF 膜を備えた組合わせ光学フィルム製品を直接得ることが

【0030】高分子メソゲン材料の膜からなり、本発明 の方法において基体として適する補償膜およびQWFは 国際出願WO98/00475およびWO98/946 51に記載されており、これらの刊行物の記載の全体を 引用して本明細書に組み入れる。反射型偏光板に対する 入射光は円偏光された光に変形される。しかしながら、 この変形は偏光板の帯域幅に対応する波長を有する光お よび垂直入射光、すなわち分子ラセンの軸に対して平行 である入射光にのみに生じ、他方、例えば垂直に対して 角度をもって反射型偏光板を透過する光は楕円偏光され るようになる。この光はまた、QWFによって単一偏光 面の線形に偏光された光に完全には変形されない。特 に、液晶表示セルの照明に本発明による反射型偏光板を 使用した場合、この光の楕円偏光された部分がディスプ 40 レイのコントラストの望ましくない減少を導くことがで きる。従って、本発明の好適態様において、反射型偏光 板から発射される光の理想的に円偏光されていない部分 を排除するために、ディスプレイの光路においてQWF の後側に直線偏光板を配置する。

【0031】この直線偏光板は好ましくは、その光学軸とQWFの主要光学軸との間の角度が30~60度、特に好ましくは40~50度の範囲にあるように配置する。本発明による反射型偏光板および液晶ディスプレイはさらにまた、拡散板、接着剤膜、保護または放出膜などのその他の膜またはシート構成要素を備えていること

14

ができる。本発明による反射型偏光板の機能を図1によ りさらに説明する。この図1は本発明の具体例を説明す るものである。光路に従う光の主要方向は、左側から右 側の方向である。この図はランプ12および組み合わせ 導光板および反射板13を備えた側面照射バックライト ユニット12、本発明による反射型偏光板14、QWF 15、ホメオトロピックに配向された高分子液晶材料の 膜を有する補償膜16、および直線偏光板17を備えた 表示デバイス10を示している。この図にはまた、液晶 セル18および表示セルの後側に存在する第二の直線偏 光板19が示されている。

【0032】バックライト11から発射される光は、反 射型偏光板14と実質的部分で相互作用する。相互作用 した光度の半分は、それぞれ右旋回または左旋回状態で 円偏光された光として透過され、他方他の半分は反対の 旋回方向で円偏光された光として反射される。この反射 された光は反射板13により反射型偏光板14上に方向 を変えられる。この透過部分の主要部分はQWF15お よび補償膜16により直線形に偏光された光に変換され る。楕円形に偏光された光などの完全に直線偏光された 光ではない光は、直線偏光板17により排除される。こ の直線偏光された光は次いで、ディスプレイ18および 第二の直線偏光板19を通過して視覚者20に到達す る。液晶ディスプレイにおいて、慣用の直線偏光板の代 わりに本発明による広帯域反射型偏光板を使用した場合 に得られる明度は好ましくは、比較対象に対して少なく とも50%またはそれ以上であり、特に好ましくは少な くとも70%またはそれ以上である。

【0033】この関係で獲得される明度は I_a/I_b-1 として定義される。ここで、I。はLCDバックライト 20、本発明による反射型偏光板21、QWF22、補 償膜23および直線偏光板24からなる図2.1に示さ れている組立装置を通過した後に透過される光度であ り、そしてI。はバックライト20および上記のとおり に配置された直線偏光板24のみからなる図2.2に記 載の組立装置により透過される光度である。輝度利得 は、再一反射光線に対する光源の効率に依存する。上記 の好適数値は、慣用の側面照明型または直下型バックラ イトなどの有効光源に関連する。測定された獲得明度は また、バックライト全域を覆う反射型偏光板の試料の大 きさに依存する。バックライトの一部分のみを覆ってい る場合、光の一部が偏光板から逆反射され、引き続いて 装置から逃げるために、獲得明度は減少する。本発明に よる広帯域反射型偏光板を備えたディスプレイのクロス オーバー角は、好ましくは少なくとも40°、特に好ま しくは少なくとも50°である。視角の60°立体視野 角内でクロスオーバー角が見られないと好ましい。

【0034】本発明による反射型広帯域偏光板を備えた ディスプレイの色の差 (CIE1976L*u*v*色空 間で $\triangle E^*_{uv}$) は、 $0^\circ \sim 90^\circ$ の視角について、すな

わち可能な視角全部について、従来技術の広帯域偏光板 を備えたディスプレイに比較して小さいことが好まし い。バックライト型ディスプレイにおいて、上記の非対 称型ビッチ構造をもつ本発明の反射型偏光板を用いた場 合、反射型偏光板は好ましくは偏光板の長いビッチを有 する側がバックライトに面するような位置にする。バッ クライト型ディスプレイとは別に、本発明による反射型 偏光板および偏光板組合わせはまた、ディスプレイの外 側で発光される光を反射する反射板を使用する電気光源 の代わりに、反射型ディスプレイでも使用することがで きる。従って、本発明はまた、本発明による反射型偏光 板を備えた反射型液晶表示デバイスに関する。

【0035】本発明の方法で使用されるカイラル重合性 メソゲン材料は、1個の重合性基を有する(一官能性) 重合性化合物および2個または3個以上の重合性基を有 する (二官能性または多官能性) 化合物を含有すること ができる。一官能性重合性化合物および二官能性または 多官能性重合性化合物の濃度を変えることによって、ボ リマーフィルムの架橋密度を容易に変えることができ、 これによって偏光板のガラス転移温度(これは偏光板の 光学的性質の温度依存性にとってまた重要である)、熱 に対するおよび機械的安定性または溶剤耐性などのその 物理的および化学的性質を容易に変えることができる。 本発明による偏光板の製造に使用される重合性混合物 は、少なくとも1種の非カイラル化合物および少なくと も1種のカイラル化合物を含有する。このカイラル化合 物と非カイラル化合物との割合を変えることによって、 ヒッチ長さを変えることができ、従って偏光板の反射波 長帯域の中心波長を変えることができる。好ましくは、 このカイラル化合物と非カイラル化合物との割合は、反 射スペクトルが可視光線のスペクトルの実質的部分を包 含するように選択する。

【0036】本明細書全体で使用されているものとし て、重合性メソゲン、重合性メソゲン化合物または重合 性液晶もしくは液晶化合物の用語は、棒型、板型または 円盤型メソゲン基(すなわちこのような基を有する化合 物で中間相形成性挙動を誘発させる能力を有する基)を 有する化合物を包含する。これらの化合物はそれら自体 で中間相形成性挙動を示す必要はない。本発明の好適態 様において、これらは他の化合物と混合された場合に、 あるいは重合性メソゲン化合物またはこのような化合物 を含有する混合物を重合させた場合にのみ中間相形成性 挙動を示す。重合性メソゲン化合物それら自体が中間相 形成性挙動を示すと好ましい。本明細書全体で使用され ているものとして、「メソゲン性支持基」の用語は、棒 型、板型または円盤型基を表わし、この基は単独で中間 相形成性挙動(すなわちこのような基を有する化合物で 中間相形成性挙動を誘発させる能力)を示す必要はな い。このような基はまた、別の基を有する化合物と組合

わされた場合、あるいはメソゲン性支持基を有する化合 50

物を同一または別のメソゲンまたはメソゲン性支持基を 有する別種の化合物と重合または混合した場合、中間相 形成性挙動を示すこともできる。

【0037】成分a) の非カイラル重合性メソゲン化合物は好ましくは、下記式 I から選択される: **

*P- (Sp-X)_n-MG-R I 式中、Pは下記の基であり、これら基において、Wは H、CH。またはC1であり、そしてkは0または1で ある:

【化1】

__CH₂=CW-COO-, WCH=CH-O-, WHC——CH——または CH₂=CH-Phenyl-(O)_k- ,

Spは、炭素原子 $1\sim20$ 個を有するスペーサー基であ 10 使用することができる。代表的化合物には、例えば市販り、 されているカイラルドープ剤、S1011、R811ま

【0038】Xは、-O-、-S-、-CO-、-CO 0-, -0CO-, -0CO-O-, -S-CO-, -CO-S-または単結合であり、nは、0または1であ り、Rは、25個までの炭素原子を有する非カイラルア ルキル基であり、この基は未置換であるか、あるいは1 個または2個以上のCNまたはハロゲンにより置換され ており、この基中に存在する1個のCH2基または隣接 していない2個以上のCH2基はそれぞれ相互に独立し て、酸素原子が相互に直接結合しない様相で、一〇一、 $-S-, -NH-, -N(CH_3)-, -CO-, -C$ 00-, -000-, -000-0-, -S-00-,- CO-S-または-C≡C-により置き換えられてい てもよく、あるいはRはまた、ハロゲンまたはシアノで あるか、あるいは独立して、 $P-(Sp-X)_{n}$ -につ いて示されている意味の一つを有し、そしてMGは、好 ましくは下記式IIから選択されるメソゲン基またはメ ソゲン性支持基である:

[0039]

 $-(A^{1}-Z)_{m}-A^{2}-$

I 1

(式中、2はそれぞれ独立して、-COO-、-OCO -, $-CH_2CH_2-$, $-OCH_2-$, $-CH_2O-$, -CH = CH -, -CH = CH - COO -, -OCO - CH= CH-、-C≡C-または単結合であり、A¹および A^2 は相互に独立して、1, 4-フェニレン基であり、 この基中に存在する1個または2個以上のCH基はNに より置き換えられていてもよく、あるいは1,4-シク ロヘキシレン基であり、この基中に存在する1個のCH 2基または隣接していない2個のCH2基はOおよび(ま たは)Sにより置き換えられていてもよく、あるいは 1, 4-シクロヘキセニレン基またはナフタレン-2, 6-ジイル基であり、これらの基は全部が未置換である か、あるいは1個または2個以上のハロゲン、シアノま たはニトロ基により、あるいは炭素原子1~7個を有す るアルキル基、アルコキシ基またはアルカノイル基によ り置換されていてもよく、これらの基中の1個または2 個以上のH原子はFまたはClにより置換されていても よく、そしてmは、1、2または3である)。

【0040】成分b)のカイラル化合物に関しては、この目的に当業者に知られている化合物の原則的に全部を 50

使用することができる。代表的化合物には、例えば市販されているカイラルドープ剤、S1011、R811またはCB15 (Merck KGaA Darmstadt、ドイツ国)がある。本発明の好適態様において、カイラル重合性メソゲン化合物の成分b)は基本的に、重合性カイラル化合物、好ましくは重合性カイラルメソゲン化合物からなる。重合性カイラル化合物は好ましくは、下記式IIIから選択される:

 $P-(Sp*-X)_n-MG*-R*$ III 式中、P、Xおよびnは式Iについて示されている意味を有し、Sp*は、炭素原子 $1\sim20$ 個を有するスペーサー基であり、

【0041】MG*は、好ましくは上記式IIから選択

されるメソゲン基またはメソゲン性支持基であり、そしてR*は、Hであるか、あるいは25個までの炭素原子を有するアルキル基であり、この基は未置換であるか、あるいは1個または2個以上のCNまたはハロゲンにより置換されており、この基中に存在する1個のCH2基または隣接していない2個以上のCH2基はそれぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しない様相30で、-O-、-S-、-NH-、-N(CH3)-、-CO-、-COO-、-OCO-、-OCO-O-、-S-CO-、-COO-S-または-CC-により置き換えられていてもよく、あるいはR*はまた、ハロゲンまたはシアノであるか、あるいは独立して、P-(Sp-X)ューについて示されている意味の一つを有する、ただし、Sp*、MG*およびR*の少なくとも一つはカイラル構造要素を含有する。

【0042】少なくとも2種の重合性メソゲン化合物を含有し、その少なくとも1種が式Iで表わされる化合物 である重合性混合物は特に好ましい。本発明のもう一つの好適態様において、非カイラル重合性メソゲン化合物は式Iにおいて、Rが上記のとおりのPー(Sp-X)。一の意味の一つを有する化合物から選択される。式Iおよび式IIIで表わされる化合物の中で、RおよびR*がそれぞれ、F、C1またはCNであるか、あるいはハロゲン化されていてもよいアルキルまたはアルコキシであるか、あるいはPー(Sp*-X)。一について示されている意味を有する化合物は特に好適である。さらにまた、そのMGおよびM G*が式IIにおいて、Z¹およびZ²がそれぞれ独立し

T, -C00-, -OC0-, $-CH_2-CH_2-$, -CH=CH-COO-、-OCO-CH=CH-または単 結合である化合物は好適である。

【0043】A¹および(または)A²がヘテロ環状基を 表わすメソゲン基の中で、ピリジンー2,5ージイル 基、ピリミジンー2,5ージイル基または1,3ージオ キサン-2,5-ジイル基を含有する基は特に好適であ る。置換1,4-フェニレン基を含有する好適メソゲン **基の中で、FまたはC1により、あるいは炭素原子1~** 4個を有するフッ素化されていてもよいアルキル、アル 10 式II-1~II-24およびそれらの鏡像基を包含す コキシまたはアルカノイル基により置換されている基は 特に好適である。式IIで表わされる特に好適なメソゲ ン基の小さい群を下記に示す。簡潔にするために、これ らの式において、PheLは2-および(または)3-*

*位置がしにより置換されており、ここでしはハロゲン、 シアノまたはニトロ基、あるいは炭素原子1~4個を有 し、その1個または2個以上のHがFまたはC1により 置換されていてもよいアルキル、アルコキシまたはアル カノイルである1, 4-フェニレンであり、そしてCycは1,4-シクロヘキシレンである。これらの基にお いて、乙は別段の記載がないかぎり、上記および後記に 記載されているとおりの式Iについて示されている意味 を有する。式IIで表される好適メソゲン基の群は下記

18

[0044]【表1】

-Phe-Z-Phe-	II-1
-Phe-Z-Cyc-	11-2
-Cyc-Z-Cyc-	II - 3
-PheL-Z-Phe-	11-4
-PheL-Z-Cyc-	II-5
-PheL-Z-PheL-	11-6
-Phe-Z-Phe-Z-Phe-	11-7
-Phe-Z-Phe-Z-Cyc-	11-8
-Phe-Z-Cyc-Z-Phe-	11-9
-Cyc-Z-Phe-Z-Cyc-	11-10
-Phe-Z-Cyc-Z-Cyc-	II-11
-Cyo-Z-Cyo-Z-Cyo-	II-12
-Phe-Z-Phe-Z-PheL-	II-13
-Phe-Z-PheL-Z-Phe-	II-14
-PheL-Z-Phe-Z-PheL-	II-15
-PheL-Z-PheL-Z-Phe-	II-16
-PheL-Z-PheL-	II-17
-Phe-Z-PheL-Z-Cyc-	JI-18
-Phe-Z-Cyc-Z-PheL-	11-19
-Cyc-Z-Phe-Z-PheL-	II-20
-PheL-Z-Cyc-Z-PheL-	II-21
-PheL-Z-PheL-Z-Cyc-	11-22
-PheL-Z-Cyc-Z-Cyc-	il-23
-Cyc-Z-PheL-Z-Cyc-	II-24

【0045】式II-1~II-24において、Zは好 ましくは、エステル基(-CO-O-または-O-CO 一)、一СН2СН2-または単結合である。これらの式 において、Lは好ましくは、F、C1、CN、NOx、 CH₃, C₂H₅, OCH₃, OC₂H₅, COCH₃, CO C2H5、CF3、OCF3、OCHF2、OC2F5、特に

F, C1, CN, CH₃, C₂H₅, OCH₃, COCH₃ およびOCF₃、最も好ましくはF、C1、CH₃、OC H₃およびCOCH₃である。特に好適なMGおよびMG 40 *はそれらの鏡像基を包含する下記式から選択される:

[0046]

【化2】

$$-\langle \uparrow \rangle$$
 $\circ \circ \circ \langle \uparrow \rangle$ $-\langle \circ \circ \rangle$

llm

【0048】これらの式において、Lは上記意味を有し、そしてrは、0、1または2である。これらの好適

・式において、基:

【化4】

は、非常に好ましくは下記の基を表わし、これらの基において、Lはそれぞ れ独立して、上記意味の一つを有する:

【0049】式Iで表わされる非カイラル重合性メソゲ ン化合物において、Rは好ましくは、非カイラルアルキ 10 ル基であり、この基は未置換であるか、または少なくと も1個のハロゲン原子により置換されており、この基中 に存在する1個のCH₂基または隣接していない2個の CH₂基は、-O-、-S-、-O-CO-、-CO-O-または-O-CO-O-基により置き換えられてい てもよい。ハロゲンは好ましくは、FまたはClであ る。Rがアルキル基またはアルコキシ基、すなわちその 末端CH2基が-O-により置き換えられている基であ る場合、この基は直鎖状または分枝鎖状であることがで きる。この基は好ましくは、直鎖状であって、2個、3 個、4個、5個、6個、7個または8個の炭素原子を有 し、従って好ましくは、例えばエチル、プロビル、ブチ ル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、エトキ シ、プロポキシ、ブトキシ、ペントキシ、ヘキソキシ、 ヘプトキシまたはオクトキシであり、さらにまたメチ ル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシ ル、テトラデシル、ペンタデシル、メトキシ、ノノキ シ、デコキシ、ウンデコキシ、ドデコキシ、トリデコキ*

*シまたはテトラデコキシであることができる。

【0050】オキサアルキル基、すなわち基中に存在す る1個のCH₂基が-〇-により置き換えられている基 は好ましくは、例えば直鎖状の2-オキサプロビル(= メトキシメチル)、2-(=エトキシメチル)または3 ーオキサブチル (=2-メトキシエチル)、2-、3-または4-オキサペンチル、2-、3-、4-または5 ーオキサヘキシル、2ー、3ー、4ー、5ーまたは6ー オキサヘプチル、2-、3-、4-、5-、6-または 7-オキサオクチル、2-、3-、4-、5-、6-、 7-または8-オキサノニルあるいは2-、3-、4 -、5-、6-、7-、8-または9-オキサデシルで 20 ある。式IIIで表わされる重合性メソゲン化合物にお いて、R*は非カイラル基またはカイラル基であること ができる。非カイラル基である場合、 R*は好ましく は、上記Rについて示されている好適意味の一つを有す る。カイラル基である場合、R*は好ましくは、下記式 IVに従い選択される:

【化5】

IV

50

【0051】式中、X¹は、Xについて示されている意 味を有し、Q1は、炭素原子1~10個を有するアルキ レン基またはアルキレンーオキシ基あるいは単結合であ り、Q2は、炭素原子1~10個を有するアルキル基ま たはアルコキシ基であり、この基は未置換であるか、ま たは1個または2個以上のハロゲンまたはCNにより置 40 チルブチル、2-メチルブトキシ、2-メチルペントキ 換されていてもよく、この基中に存在する1個のCH, 基または隣接していない2個以上のCHュ基はまた、そ れぞれ相互に独立して、酸素原子が相互に直接結合しな いものとして、 $-C \equiv C -$ 、-O -、-S -、-NH-, -N (CH₃) -, -CO-, -COO-, -OC 0-、-0C0-0-、-S-C0-または-C0-S ーにより置き換えられていてもよく、あるいはQ²はP - Sp - について示されている意味を有することがで き、Q³は、ハロゲンまたはシアノ基であるか、あるい はQ2とは相違する炭素原子1~4個を有するアルキル

基またはアルコキシ基である。

【0052】好適カイラル基R*、例えば2-ブチル (=1-メチルプロピル)、2-メチルブチル、2-メ チルペンチル、3-メチルペンチル、2-エチルヘキシ ル、2-プロピルペンチル、2-オクチル、特に2-メ シ、3-メチルペントキシ、2-エチルヘキソキシ、1 ーメチルヘキソキシ、2ーオクチルオキシ、2ーオキサ -3-メチルブチル、3-オキサ-4-メチルペンチ ル、4-メチルヘキシル、2-ノニル、2-デシル、2 ードデシル、6ーメトキシオクトキシ、6ーメチルオク トキシ、6-メチルオクタノイルオキシ、5-メチルへ プチルオキシカルボニル、2-メチルブチリルオキシ、 3-メチルバレロイルオキシ、4-メチルヘキサノイル オキシ、2-クロロプロピオニルオキシ、2-クロロー 3-メチルプチリルオキシ、2-クロロ-4-メチルバ

レリルオキシ、2-クロロ-3-メチルバレリルオキ シ、2-メチル-3-オキサペンチル、2-メチル-3 ーオキサヘキシル、1ーメトキシプロビルー2ーオキ シ、1-エトキシプロビル-2-オキシ、1-プロポキ シプロビルー2ーオキシ、1ープトキシプロビルー2ー オキシ、2-フルオロオクチルオキシ、2-フルオロデ シルオキシである。

【0053】さらにまた、非カイラル分枝鎖状基Rまた はR*をそれぞれ含有する式 I および (または) 式 I I Iで表わされるメソゲン化合物は、例えば減少した結晶 10 化傾向を有することから、場合によりコモノマーとして 重要である。この種の分枝鎖状基は一般に、多くて一つ の鎖分岐を有する。好適非カイラル分枝鎖状基には、イ ソプロピル、イソブチル (=メチルプロピル)、イソペ ンチル (=3-メチルブチル)、イソプロポキシ、2-メチルプロポキシおよび3-メチルブトキシがある。も う一つの好適態様において、式III中に存在するR* は下記群から選択されるカイラル基を表わす:エチレン

$$-(A^{1}-Z)_{a}-G^{1}$$

 $-(A^{1}-Z)_{a}-G^{2}-(Z-A^{2})_{b}-R$

各式中、A¹、A²およびZは式IIについて示されてい る意味を有し、Rは式Iについて示されている意味を有 し、aおよびbは相互に独立して、0、1または2であ り、そして

【0056】G」は、例えばコレステリル基、テルペノ イド基などの例えばWO96/17901に記載されて いる基のような末端カイラル基、特に好ましくはメンチ ル基、あるいは例えばピラノースまたはフラノース環な どの環を含有する一環状または二環状基を含む末端カイ ラル糖基、例えば国際出願WO95/16007に記載 30 されているカイラル糖または糖誘導体から誘導される末 端基であり、そしてG²は、例えば (R, R) または

(S, S) ヒドロベンゾイン基などの二価カイラル基: [0057]

【化8】

グリコール誘導体:

【化6】

24

(式中、R¹は炭素原子1~12個を有するアルキル基 である)、あるいはシトロネロールに基づく基:

[0054]

【化7】

【0055】本発明のもう一つの好適態様において、式 IIIで表される化合物は、少なくとも一つのカイラリ ティ中心を有するメソゲン基またはメソゲン性支持基M G*を有する。これらの化合物において、MG*は好まし くは、下記式II*Aまたは式II*Bに従い選択され る:

II*A II*B

または二価カイラル糖、糖誘導体、あるいは例えば国際 出願WO95/16007に記載されているような別の 二価カイラル基、特に好ましくは1,4:3,6-ジア ンヒドローD-ソルビトールに基づく基である:

[0058]

【化9】

【0059】 G^2 が上記の1, 4:3, 6-ジアンヒド ローDーソルビトールに基づく基である場合、Zは好ま しくは、一〇H=CHーを表わす。式 I および式 I I I で表わされる化合物において、Pは下記の基であり、こ こでWは、H、CH3またはC1であり、そしてkは0 または1である:

【化10】

CH2=CW-COO, WCH=CH-O- または CH2=CH-Phenyl-(O)k-

40

【0060】Pは好ましくは、ビニル基、アクリレート 基、メタアクリレート基、プロペニルエーテル基または エポキシ基である。特に好ましくは、Pはアクリレート 基またはメタアクリレート基である。重合性メソゲン化 50 る全部の基を使用することができる。スペーサー基は好

合物は、4個まで、特に3個まで、非常に好ましくは1 個または2個の重合性基を有する。スペーサー基Spお よびSp*に関しては、この目的に当業者に知られてい

ましくは、エステルまたはエーテル基により、あるいは 単結合により重合性基Pに結合している。スペーサー基は好ましくは、炭素原子 $1\sim20$ 個、特に炭素原子 $1\sim12$ 個を有する直鎖状または分枝鎖状アルキレン基であり、この基中に存在する 1 個の CH_2 基または隣接していない 2 個以上の CH_2 基は、-O-、-S-、-NH-、-N (CH_3) -、-CO-、-O-CO-、-S -CO-、-O-CO-、-CO- -CO- -CO-

【0061】代表的スペーサー基は、例えばー(C H_2)。-、-(CH_2CH_2O)。-C H_2CH_2- 、-C H_2CH_2- C H_2- C H_2- C H_2- C H_2- C H_2- R H_2- R H_2- C H_2- R H_2- R H_2- R H_2- C H_2- C H_2- R H_2- R H_2- C H_2- R H_2

【0062】本発明の好適態様において、式IIIで表わされる重合性メソゲン化合物は下記式Vで表されるカイラル基であるスペーサー基Sp*を有する:

【化11】

式中、Q¹およびQ³は式IVについて示されている意味を有し、そしてQ⁴は、Q¹と相違しており、炭素原子1*

*~10個を有するアルキレン基またはアルキレンーオキシ基であるか、あるいは単結合である。例えばシトロネロールまたはラクテート誘導体などの天然から入手できる物質に由来するカイラルスペーサー基Sp*はまた、好適である。式 I および (または) 式 I I I において、nが1である化合物は特に好適である。

26

【0063】もう一つの好適態様において、本発明による反射型偏光板は、式Iおよび(または)式IIIにおいて、nが0である化合物および式Iおよび(または)
10 式IIIにおいて、nが1である化合物を含有する混合物を共重合させることによって得られる。R、R*またはQ²がそれぞれ式P-Sp-X-またはP-Sp*-X-で表わされる基である場合、このメソゲン中心の各側鎖に存在するスペーサー基は同一であってもまたは相違していてもよい。式Iおよび式IIIで表わされる重合性メソゲン化合物および式VIで表わされる非重合性化合物は、刊行物、例えばHouben-WeylによるMethoden der Organischen Chemie、Thieme出版社、Stuttgartなどの標準的学術書に記載されている、それ自体公知の方法により製造することができる。数種の特定の製造方法は例から読み取ることができる。

【0064】式Iおよび式IIIに従う重合性メソゲン 化合物は、例えばWO93/22397;EP0261712;DE19504224;DE4408171およびDE4405316に記載されている。しかしながら、これらの刊行物に記載されている化合物は単なる例と見做されるべきであり、本発明の範囲を制限するものではない。式Iおよび式IIIで表わされる重合性メソゲン化合物の代表例を、下記一覧表に示す。しかしながら、これらは単に例示するものであって、いかなる点でも本発明を制限するものではなく、その代わりに本発明を説明するものである:

[0065]

【化12】

$$CH_2=CHCOO(CH_2)_xO$$
 COO
 D
 R^0
(Ib)

$$CH_2 = CHCOO(CH_2)_xO - (COO)_y - D - R^0$$
(Ic)

[0066]

【化13】

$$CH_2=CHCOO(CH_2)_xO - COO - OCO - P^0$$
(Id)

$$CH_2=CHCOO(CH_2)_xO$$
 $CH=CH-COO$ R^0 (le)

$$CH_2)_{\chi}O$$
 COO
 R^0
(If)

$$CH_2=CH-O(CH_2)_XO-COO-D-R^0$$
 (Ig)

$$CH_2$$
= $CHO(CH_2)_xO$ - COO - COO - COO - COO - COO - COO - $CH_2)_yOCH= CH_2 (Ii)$

$$CH_3CH=CHO(CH_2)_{\chi}O - COO - OCO - O(CH_2)_{\chi}OCH=CHCH_3$$
(Ik)

[0067]

$$CH_2$$
= $CHCOO(CH_2)_xO$ $COOCH(CH_3)C_8H_{13}$ (IIId)

$$CH_2=CHCOO(CH_2)_2O$$
 $COO-T$
(IIIf)

$$CH_2=CHCOO(CH_2)_{\chi}O$$

$$O$$

$$R^0$$
(IIIIk)

$$H_2$$
=CHCO $_2$ (CH $_2$), O

CH=CHCO $_2$

(IIIm)

 H_2 =CHCO $_2$ (CH $_2$), O

CH=CHCO $_2$

(IIIm)

 H_2 =CHCO $_2$ (CH $_2$), O

CH=CHCO $_2$

(IIIm)

【0068】上記各式において、xおよびyはそれぞれ 独立して、1~12であり、vは0または1であり、D は1、4-シクロヘキシレンまたはハロゲン化されてい てもよい1, 4-フェニレン基であり、Tは、例えばメ ンチルなどのテルペノイド基であり、Chはコレステリ50 Nであるか、あるいは炭素原子 $1\sim7$ 個を有するアルキ

ル基であり、R°はハロゲンまたはシアノであるか、あ るいは炭素原子1~12個を有するカイラルまたは非カ イラルのアルキルまたはアルコキシ基であり、そしてL ¹およびL²はそれぞれ独立して、H、ハロゲンまたはC

(IIIn)

32

*と、特に好ましい。好ましくは、この非重合性カイラル

【0069】本発明のもう一つの好適態様において、カイラル重合性メソゲン材料の成分b)は基本的に、例えば上記したカイラルドープ剤などの非重合性カイラルメソゲン化合物からなる。式IIIに示されているような少なくとも1個のカイラル基、Sp*、MG*および(または)R*を有する非重合性カイラル化合物を使用する*

メソゲン化合物は下記式 V I から選択される: $R^1-MG^1-G^2-MG^2-R^2$ V I 式中、 MG^1 および MG^2 はそれぞれ独立して、式 I I 中の M G の意味の一つを有し、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立して、ハロゲンまたはシアノであるか、あるいは炭素原子 $1\sim 1$ 2 個を有するハロゲン化されていてもよいアルキル、アルケニル、アルコキシまたはアルカノイル基であり、そして G^2 は式 I I *Bの意味を有する。非常に好ましくは、 G^2 は糖分子に基づくカイラル二価構造要素である。本発明のもう一つの好適態様において、カイラル非重合性化合物は、下記式から選択される:

【0070】 【化15】

【0071】上記各式において、EおよびFはそれぞれ 30 独立して、1,4-フェニレンまたはトランス-1,4 ーシクロヘキシレンであり、Vは0または1であり、Z $^{\circ}$ は一COO-、一OCO-、一CH $_{2}$ CH $_{2}$ -または単結合であり、そしてRは炭素原子 $_{1}$ -12個を有するアルキル、アルコキシまたはアルカノイルである。式 $_{1}$ I aで表される化合物およびそれらの合成は、国際出願W O98/00428に記載されており、この全記載を引用して本明細書に組み入れる。本発明の好適態様は、カイラル重合性メソゲン材料の下記混合物の $_{1}$ 1種の共重合によって得られる上記および後記する反射型偏光板に関 40 する:

【0072】I)基本的に下記成分からなる混合物: a 1) $10\sim85$ 重量%、好ましくは $15\sim70$ 重量%、特に $20\sim60$ 重量%の、 1 個の重合性基を有する少なくとも 1 種の式 I に従う非カイラル重合性メソゲン化合物、

a2) $0\sim70$ 重量%、好ましくは $0\sim55$ 重量%、特に $0\sim40$ 重量%の、2 個または3 個以上の重合性基を有する少なくとも1 種の式I に従う非カイラル重合性メソゲン化合物、

b1) $5\sim75$ 重量%、好ましくは $10\sim65$ 重量%、特に $15\sim60$ 重量%の、1個の重合性基を有する少なくとも1種の式 IIIに従うカイラル重合性メソゲン化合物、

c) 0.01~5重量%の光開始剤。

【0073】 I I) 基本的に下記成分からなる混合物: a 1) $10\sim85$ 重量%、好ましくは $15\sim75$ 重量%、特に $20\sim65$ 重量%の、1 個の重合性基を有する少なくとも 1 種の非カイラル重合性メソゲン化合物、 a 2) $0\sim70$ 重量%、好ましくは $0\sim55$ 重量%、特に $0\sim40$ 重量%の、2 個または 3 個以上の重合性基を有する少なくとも 1 種の非カイラル重合性メソゲン化合物、

b 2) 0. $1\sim15$ 重量%、好ましくは $0.2\sim10$ 重量%、特に $0.5\sim5$ 重量%の、1種または2種以上の式VIで表されるカイラル非重合性化合物、

c) $0.01\sim5$ 重量%の光開始剤、および任意に、上記濃度範囲の成分b1) を含有することもできる。

【0074】特に好適な態様に従う混合物は好ましくは、下記の成分を含有する:

50 ★1~5種、特に1~3種の成分a1)の化合物および

1種または2種の成分a2)の化合物。

★2~6種、特に2~4種の成分a1)の相違する化合 物を含有し、そして成分a2)の化合物は含有しない。 ★成分a 2) に加えて、またはその代わりに、2~70 重量%、好ましくは3~50重量%、特に5~35重量 %の、2個または3個以上の重合性基を有する少なくと も1種の非メソゲン化合物。

33

★成分a 2) および (または) 成分b 1) に加えて、ま たはその代わりに、2個の重合性基を有する1種または 2種の式 I I I で表わされる化合物。

★2個または3個以上の重合性基を有する化合物を10 重量%よりも少ない量で含有するか、非常に特に好まし くはこのような化合物は含有しない。

★カイラル重合性化合物は含有しない。

【0075】★成分b1) および成分b2) に加えて、 またはその代わりに、0.1~20重量%、好ましくは 0.2~10重量%、特に0.5~5重量%の、少なく とも1種の非重合性カイラル化合物、例えばカイラルド ープ剤など、この化合物はまた、中間相形成性であるこ 上の相違する式Ⅰおよび式ⅠⅠⅠで表される化合物を含 有する混合物において、これらの化合物はそれぞれ、少 なくとも一つの基P、Sp、X、MG、Sp*、MG*、 RまたはR*が同一成分の化合物中で相互に相違してい ると好ましい。上記好適態様に従う混合物中の式Ⅰおよ び式IIIで表わされる重合性化合物は好ましくは、式 Ia~Ikおよび式IIIa~IIImから選択され る。

【0076】本発明による反射型偏光板の上記製造方法 に従い、カイラル重合性メソゲン材料の混合物を基体上 に、または2枚の基体間に塗布し、均一プレーナ配向に 配向させ、次いで開始剤の存在下に、熱または活性照射 線にさらすことによって硬化させる。この方法の詳細な 説明は、例えばD.J.Broer等によるMakromol.Chem.,190, 2255頁以降 (1989) に見出すことができる。基体と しては、例えばガラスまたは石英のシートならびにプラ スティックフィルムまたはシートを使用することができ る。アイソトロピックまたは複屈折性基体を使用するこ とができる。重合後に、基体を重合したフィルムから取 り除かない場合、アイソトロピック基体を使用すると好 40

【0077】特に大量生産の場合、基体として、プラス ティックフィルム、例えばポリエチレンテレフタレート (PET) などのポリエステルフィルム、ポリピニルア ルコール (PVA)、ポリカーボネート (PC)、ジま たはトリアセチルセルロース (DAC/TAC) などの フィルムの使用が適当である。複屈折性基体として、例 えば単軸方向延伸プラスティックフィルムを使用するこ とができる。好ましくは、少なくとも1枚の基体はプラ スティック基体、特に好ましくはPETフィルムまたは 50 の硬化時間が好適である。大量生産用には90秒または

TACフィルムである。PETフィルムは、例えばIC I 社からメリネックス(Melinex)の登録商品名で市販さ れている。基体は、重合後に取り除くことができ、ある いは取り除かなくてもよい。少なくとも1枚の基体は、 重合に用いられる活性照射線に対して透過性でなければ ならない。

【0078】重合性メソゲン材料は、基体上あるいは基 体間に、薄膜の形態で塗布する。これは当業者に知られ ている慣用の技術によって行うことができる。重合性メ 10 ソゲン材料は適当な溶剤に溶解することもできる。この 溶液を次いで、基体上に塗布し、次いで硬化前に、溶剤 を蒸発除去する。この目的には、例えば標準的有機溶 剤、例えばメチルエチルケトンまたはシクロヘキサノン などのケトン類、例えばトルエンまたはキシレンなどの 芳香族溶剤、例えばジーまたはトリクロロメタンなどの ハロゲン化炭化水素類、あるいは例えばメタノール、エ タノールまたはイソプロピルアルコールなどのアルコー ル類を使用することができる。上記溶剤の2種、3種ま たは多種混合物を使用することもできる。カイラル重合 とができる。1個の重合性基を有する2種または3種以 20 性メソゲン材料の混合物の塗布膜を配向させ、プレーナ 配向、すなわち分子ラセンの軸が膜を横切って伸びてい る配向に配向させる。

> 【0079】プレーナ配向は、例えば材料をドクター刃 によって剪断することにより得ることができる。少なく とも1枚の基体の上部表面上に、あるいは基体を覆うバ リアー層の上部表面上に、配向層、例えばラビングした ポリイミドまたはスパッタリングしたSiOxの膜を適 用することもできる。プレート配向はさらに当業者に周 知であり、かつ例えばJ.Cognard, Mol. Cryst. Liq. Cr yst.78, Supplement 1, 1-77(1981)に記載された材料と 手段で達成することができる。もう一つの好適態様にお いて、2枚の基体を一緒にパッティングすることによっ て生じる剪断力は良好な配向を得るのに充分である。重 合性材料の重合は、この材料を熱または活性照射線にさ らすことによって生じさせることができる。活性照射線 の用語は、紫外線光、赤外線光または可視部光などの光 照射、X-線またはガンマ線の照射、あるいは高エネル ギー粒子、例えばイオンまたは電子の照射を意味する。 好ましくは、重合は紫外線光照射下に行う。

> 【0080】活性照射線の供給源としては、例えば単一 紫外線灯または一組の紫外線灯を使用することができ る。活性照射線のもう一つの供給源は、例えば紫外線レ ーザー、赤外線レーザーまたは可視部光レーザーなどの レーザーである。本発明の方法により、非対称ピッチ構 **造で広幅であり、硬化時間に1分と要しない程度の非常** に短い硬化時間をもつ反射型偏光板を製造することがで きる。このことは本発明の方法をとくに大量生産に適切 なものにさせている。10分又はそれ以下、とくに5分 またはそれ以下、とくに好ましくは2分またはそれ以下

それ以下、とくに60秒またはそれ以下、とくに好ましくは30秒またはそれ以下の硬化時間が好適である。重合は活性照射線の波長を吸収する開始剤の存在下に行う。例えば、紫外線光により重合させる場合、紫外線照射下に分解して、重合反応を開始させるフリーラシカルまたはイオンを発生する光開始剤を使用することができる。アクリレート基またはメタアクリレート基を有する重合性メソゲン化合物を重合させる場合、フリーラジカル光開始剤を使用すると好ましく、ビニル基またはエポキシ基を有する重合性メソゲン化合物を重合させる場合、カチオン光開始剤を使用すると好ましい。

【0081】加熱すると分解して、重合反応を開始させ るフリーラジカルまたはイオンを発生する重合開始剤を 使用することもできる。ラディカル重合用光開始剤とし ては、市販のイルガキュア (Irgacure) 651、イルガ キュア184、ダロキュア (Darocure) 1173または ダロキュア4205 (これらは全部がCiba Geigy AGか ら入手することができる)を使用することができ、他方 カチオン光重合の場合、市販のUV16974 (Union Carbide)を使用することができる。カイラル重合性メ ソゲン材料は好ましくは、光開始剤を0.01~10重 量%、非常に好ましくは0.05~5重量%、特に0. 1~3重量%の量で含有する。紫外線-光開始剤、特に ラディカル性紫外線-光開始剤は特に好ましい。ある種 の場合、重合性混合物の配向を助長するばかりでなく、 また重合を阻害することもある酸素を排除するために、 第二の基体を使用する。別法として、硬化を不活性気体 雰囲気下に行うこともできる。しかしながら、適当な光 開始剤および強い灯光力を用いて、空気中で硬化させる こともできる。カチオン光開始剤を用いる場合、大部分 30 の場合に酸素の排除は不必要であるが、水分は排除しな ければならない。

【0082】本発明の好適態様において、重合性組成物 の重合は、不活性気体雰囲気下に、好ましくは窒素雰囲 気下に行う。上記重合開始剤に加えて、重合性混合物 は、1種または2種以上のその他の適当な成分、例えば 触媒、安定剤、連鎖移動剤、共反応性モノマーまたは界 面活性化合物などをまた含有することができる。本発明 の好適態様において、重合性混合物は、例えば組成物の 保存中における望ましくない自発的重合を阻止するため 40 に使用される安定剤を含有する。安定剤としては原則的 に、この目的に当業者に知られている全部の化合物を使 用することができる。これらの化合物としては広く種々 の化合物が市販されている。安定剤の代表例には、4-エトキシフェノールまたはブチル化ヒドロキシトルエン (BHT) がある。 重合性混合物中の安定剤の量は、好 ましくは1~1000ppm、特に好ましくは10~5 00ppmである。

【0083】別種の添加剤、例えば連鎖移動剤を重合性 混合物に添加して、生成するポリマーフィルムの物理的 50 性質を修飾することができる。一例として、重合性混合物に連鎖移動剤を添加すると、遊離のポリマー鎖の長さおよび(または)本発明によるポリマーフィルム中の2個の架橋部分間のポリマー鎖長を制御することができる。この連鎖移動剤の量が増加すると、ポリマー鎖長が減少したポリマーフィルムが得られる。本発明の好適態様において、重合性混合物は、0.01~15%、特に0.1~10%、非常に好ましくは0.5~5%の量で連鎖移動剤を含有する。この好適態様に従うポリマーフィルムは基体に対する、特に例えばTACフィルムなどのプラスティックフィルムに対する特に良好な接着性を示す。さらにまた、連鎖移動剤を含有する重合性メソゲン混合物を使用することによって、拡大した帯域幅を有する反射型偏光板を得ることができる。

【0084】連鎖移動剤としては、例えばドデカンチオ ールなどの一官能性チオール化合物またはトリメチルプ ロバントリ (3-メルカプトプロピオネート) などの多 官能性チオール化合物を使用することができる。良好な 配向を備えた所望のラセン状ねじれプレーナ分子構造を 有するポリマーフィルムを得るためには、この重合を重 合性メソゲン混合物の液晶相で行うべきである。従って 好ましくは、低い融点および広い液晶相範囲を有する重 合性メソゲン混合物が好適である。このような混合物を 使用することによって、重合温度を低下させることがで き、これにより重合操作が容易にされる。これは大量生 産にとって特に重要である。120℃以下の重合温度が 好適である。90℃以下の温度は特に好ましい。ポリマ ーフィルムの厚さは反射型偏光板の帯域幅に影響を及ぼ す。帯域位置および帯域幅に依存して、この厚さは、好 ましくは $5\sim30\mu$ mである。約300nmまたはそれ 以上の帯域幅の場合、10~20 μmの厚さが特に好ま しい。

【0085】好適態様において、重合性混合物は重合に 用いられる活性照射線の波長に合わせた吸収最大を有す る染料をさらに含有する。好ましくは、反射型偏光板の 使用期間中の望ましくない吸光を排除するために、その 吸収最大が当該偏光板の動作波長範囲外にある染料を使 用する。重合性混合物に染料を加えることにより、偏光 板フィルム全体のピッチ勾配の形をさらに強めることが でき、その結果、例えば非対称ピッチ構造を生み出し、 及び/又は幅を拡大することができる。さらにまた、染 料を加えることにより、例えば反射型偏光板の反射型ス ペクトルの中心波長を長波長の方へシフトすることがで きる。本発明のもう一つの好適態様において、重合性混 合物は染料を含有していない。ポリマーの架橋度を増大 させるために、二重合官能性または多重合官能性メソゲ ン化合物の代わりに、またはこのような化合物に加え て、2個または3個以上の重合官能性基を有する非メソ ゲン化合物を20%までの量で添加して、ポリマーの架 橋度を増加させることができる。二官能性非メソゲンモ

ノマーの代表的例には、炭素原子1~20個を含有する アルキル基を有するアルキルジアクリレート化合物また はアルキルジメタアクリレート化合物がある。2個より も多くの重合性基を含有する非メソゲンモノマーの代表 的例には、トリメチルプロパントリメタアクリレートま たはペンタエリスリトールテトラアクリレートがある。 【0086】もう一つの好適態様において、重合性混合 物は1個の重合官能性基を有する非メソゲン化合物を7 0%まで、好ましくは3~50%の量で含有する。一官 能性非メソゲンモノマーの代表例にはアルキルアクリレ 10 示すものである。 ート化合物またはアルキルメタアクリレート化合物があ る。非重合性液晶化合物を20重量%までの量で添加し て、本発明による反射型偏光板の光学的性質を調整する こともできる。上記方法および条件とは別に、本発明に よる広帯域反射型偏光板は、国際出願WO97/352 19に記載のとおりに製造することができ、この刊行物 の全記載を引用して本明細書に組み入れる。さらなる労 力を要することなく、当業者は前記説明から本発明を充 分な程度にまで利用することができるものと信じる。従 って、下記の例は単に説明しようとするものであって、 如何なる点でも記載の残りの部分を制限するものではな*

***い。**

[0087]

【発明の実施の形態】前記および下記の例において、別 段の記載がないかぎり、温度は全部が未補正であって、 摂氏度で示されおり、そして部およびパーセンテージは 全部が重量による。下記の略号を使用して、化合物の液 晶相挙動を示す:K=結晶;N=ネマティック;S=ス メクティック; Ch=コレステリック; I=アイソトロ ピック。これらの記号間の数値は相転移温度を摂氏度で

[0088]

【例】例1-比較例

従来技術による反射型偏光板の製造

下記の重合性混合物を調製する:

65.	0 %
26.	0 %
7.	5 %
0.	5 %
1.	0 %
	2 6. 7. 0.

[0089]

【化16】

$$CH_2 = CHCO_2(CH_2)_3O - COO - COO$$

$$CH_2=CHCO_2(CH_2)_6O$$
 COO C_3H_7

【0090】化合物(1)はDE195,04,224 に記載のとおりに製造することができる。化合物 (2) はWO93/22397に記載の方法と同様の方法で製 造することができる。化合物(3)の合成はGB2,2 80,445Aに記載されている。化合物(4)の合成 50 2959の60%からなる。この混合物を2枚のPET

は国際出願98/00428に記載されている。光開始 剤はBASFから入手できるルチリン (Lucirin) TP O (トリアシルホスフィンーオキサイド) の40%およ びCiba Geigyから入手できるイルガキュア (Irgacure)

基体 (メリネックス401、厚さ100 μm) の間に1 5 µm厚さの膜として塗布し、次いで85℃の温度で5 分間、紫外線光下に (0.28 mW/cm²の照度) 重 合させ、ポリマー膜を得る。

【0091】このポリマー膜の透過スペクトルを測定 し、図3.1に示す。この図において、a) は透過光を 示し、そしてb) は反射光を示す。この膜は470 nm ~730 nmの反射波長帯域を示し、従って広帯域反射 型偏光板として適している。この反射型偏光膜の小型試 料(35×35mm)を、四分の一波長薄膜(QW F)、補償膜および直線偏光板(LLC2 9261、 これはSanritzから入手できる)とともに、直下型バッ クライト (これはFPDから入手できる) に設置する。 図2.1に示されている、この組立装置(装置A)にお いて、種々の視角における輝度を水平面で測定する。こ の図2.1において、20はバックライトを示し、21 は反射型偏光板を示し、22はQWFを示し、23は補 償膜を示し、24は直線偏光板を示し、そして25は光 検出器を示す。バックライト20、直線偏光板24およ び光検出器25のみを備えた図2.2に示されている組 20 立装置(装置B)において測定を反復する。

【0092】この結果を図3.2に示す。この図におい て、曲線Aは本発明による反射型偏光板を備えた装置A において測定された輝度を示し、そして曲線Bは直線偏 **光板のみを備えた装置Bにおいて測定された輝度を示** す。図3.2から見ることができるように、小さい視角 において、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線 偏光板を備えた装置Bに比較して高い。他方、大きい視 角における輝度は装置Bの方が高い。クロスオーバー角 は43°である。

[0093]例2

2枚の相違する基体間の反射型偏光板の製造 例1の重合性混合物を、例1で使用された1枚のPET 基体と1枚のTAC基体 [トリファン (Triphan) 9 1]との間に15µm厚さの膜として塗布する。この試 料を次いで85℃の温度で1分間、紫外線光下に(0. 31mW/cm²の照度) 重合させ、ポリマー膜を得 る。これは反射型偏光板として使用するることができ る。このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図4. 1に示す。この図において、a) は透過光を示し、そし てb)は反射光を示す。この膜は、例1の膜に比較して 格別に広い380nm~830nmの広い反射波長帯域 を示す。

【0094】この膜の小型試料 (35×35mm) の輝 度を、直下型バックライト (FPDから)、四分の一波 長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 926 1、Sanritzから)とともに、装置Aにおいて例1に記 載のとおりに測定する。バックライトおよび線型偏光板 のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの

Aの輝度を示し、そして曲線Bは装置Bの輝度を示す。 図4.2から見ることができるように、測定した全視角 範囲にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、 直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。クロスオー バー角は60°まで見出すことはできない。

【0095】例3

2枚の相違する基体を用い、その一方の基体が酸素バリ アー層で覆われている基体間の反射型偏光板の製造 例1の重合性混合物を、例1で使用された1枚のPET 10 基体とPVA (120,000の分子量Mw を有する) の5µm厚さの膜が塗布されている1枚のPET基体と の間に、15µm厚さの膜として塗布する。この試料を 次いで80℃の温度で30秒間、紫外線光下に(0.1 4mW/cm²) 重合させ、ポリマー膜を得る。これは 反射型偏光板として使用することができる。このポリマ ー膜の透過スペクトルを測定し、図5.1に示す。この 図において、a) は透過光を示し、そしてb) は反射光 を示す。この膜は、例1の膜に比較して格別に広い39 0 nm~740 nmの広い反射波長帯域を示す。

【0096】この膜の小型試料 (35×35mm) の輝 度を、直下型バックライト (FPDから)、四分の一波 長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 926 1、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のとお りに測定する。バックライトおよび直線偏光板のみを備 えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図 5. 2に示す。この図において、曲線Aは装置Aにおけ る輝度を示し、そして曲線Bは装置Bにおける輝度を示 す。図5.2から見ることができるように、測定した広 い視角範囲にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝 30 度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。クロ スオーバー角は60°まで見出すことはできない。

【0097】この膜の小型試料(35×35mm)の輝 度を、直下型バックライト (FPDから)、四分の一波 長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 926 1、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のとお りに測定する。バックライトおよび線型偏光板のみを備 えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を図 6. 2に示す。この図において、曲線Aは装置Aにおけ る輝度を示し、そして曲線Bは装置Bにおける輝度を示 40 す。図6.2から見ることができるように、測定した広 い視角範囲にわたり、反射型偏光板を備えた装置Aの輝 度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して高い。クロ スオーバー角は60°まで見出すことはできない。

[0098]例4

2枚の基体を用い、その一方の基体が酸素バリアー層で 覆われている 基体間の反射型偏光板の製造 例1の重合性混合物を、Al2O3の薄膜 (<1nm) が 塗布されている 1 枚の P E T 基体と例 1 で使用された 1 枚のPET基体との間に約18μm厚さの膜として塗布 結果を図4.2に示す。この図において、曲線Aは装置 50 する。この試料を次いで90℃の温度で数分間、紫外線

光下に (0.2mW/cm²) 重合させ、ポリマー膜を 得る。これは反射型偏光板として使用することができ る。このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、図6. 1に示す。この図において、a) は透過光を示し、そし てb) は反射光を示す。この膜は、例1の膜に比較して 広い450nm~730nmの広い反射波長帯域を示 す。

【0099】この膜の小型試料 (35×35mm) の輝 度を、直下型バックライト (Tamadenkiから入手でき る)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光板 (L LC29261、Sanritzから)を備えた装置Aで例1 に記載のとおりに測定する。バックライトおよび直線偏 光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復する。これ らの結果を図6.2に示す。この図において、曲線Aは 装置Aの輝度を示し、そして曲線Bは装置Bの輝度を示 す。図6.2から見ることができるように、測定した広 い視角範囲のほぼ全域にわたり、反射型偏光板を備えた 装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較して 高い。クロスオーバー角はそれぞれ、+60° および-55° まで見出すことはできない。

【0100】例5

2枚の基体を用い、その一方の基体が酸素バリアー層で 覆われている基体間の反射型偏光板の製造

例1の重合性混合物に、紫外線染料11%[市販のチヌ ピン (Tinuvin) 染料] を添加する。この混合物を次い で、例4に記載のとおりに、Al2O3塗布した1枚のP ET基体と1枚のPET基体との間に塗布し、次いで重 合させる。このポリマー膜の透過スペクトルを測定し、 図7.1に示す。この図において、a) は透過光を示 し、そしてb) は反射光を示す。この膜は、例1の膜に 比較して広い470nm~770nmの広い反射波長帯 域を示す。

【0101】この膜の小型試料 (35×35mm) の輝 度を、直下型バックライト (Tamadenkiから) 、四分の 一波長薄膜、補償膜および直線偏光板(LLC2 92 61、Sanritzから)を備えた装置Aで例1に記載のと おりに測定する。バックライトおよび直線偏光板のみを 備えた装置Bにおいて測定を反復する。これらの結果を 図7. 2に示す。この図において、曲線Aは装置Aにお ける輝度を示し、そして曲線Bは装置Bにおける輝度を 示す。図7.2から見ることができるように、測定した 広い視角範囲のほぼ全域にわたり、反射型偏光板を備え た装置Aの輝度は、直線偏光板を備えた装置Bに比較し て高い。クロスオーバー角はそれぞれ、+60° および* *-55° まで見出すことはできない。

[0102]例6

<u>2枚の基体を用い、その一方の基体がアニソトロビック</u> ポリマー膜で覆われている基体間の反射型偏光板の製造 例1の重合性混合物を、ホメオトロピックに配向された ネマティックポリマーフィルム(これは下記に示すよう なネマティック重合性材料から得ることができる)の5 μm厚さの膜が塗布されている1枚のPET基体と例1 で使用された1枚のPET基体との間に約18μm厚さ 10 の膜として塗布する。この試料を次いで90℃の温度で 数分間、紫外線光下に(0.2mW/cm²) 重合さ せ、ポリマー膜を得る。これは反射型偏光板として使用 することができる。このポリマー膜の透過スペクトルを 測定し、図8.1に示す。この図において、a) は透過 光を示し、そしてb) は反射光を示す。この膜は、例1 の膜に比較して広い450nm~730nmの広い反射 波長帯域を示す。

【0103】この膜の小型試料 (35×35mm) の輝 度を、ダブルエッジ照明型バックライト (Optexから入 20 手できる)、四分の一波長薄膜、補償膜および直線偏光 板 (LLC2 9261、Sanritzから)を備えた装置 Aで例1に記載のとおりに測定する。バックライトおよ び直線偏光板のみを備えた装置Bにおいて測定を反復す る。これらの結果を図8.2に示す。この図において、 曲線Aは装置Aにおける輝度を示し、そして曲線Bは装 置Bにおける輝度を示す。図8.2から見ることができ るように、測定した広い視角範囲のほぼ全域にわたり、 反射型偏光板を備えた装置Aの輝度は、直線偏光板を備 えた装置Bに比較して高い。クロスオーバー角は60° まで見出すことはできない。

【0104】例6で1枚の基体のコーティングとして使 用されたホメオトロピックに配向されたネマティックポ リマーフィルムは下記のとおりに製造した:下記の成分 からなる重合性メソゲン混合物をトルエン/キシレン/ プロパン-2-オールの溶液 (30%固体含有量)から 約20 μm厚さの薄膜としてアルミナウム処理したPE T膜上に塗布した:

化合物 (2) 40% 化合物(3) 46% 化合物(5) 10% イルガキュア907 4 % [0105] 【化17】

(5)

(イルガキュアはCiba Geigy AGから市販されている光 開始剤であり、化合物(5)は化合物(1)と同様にし 50.【0106】溶剤を蒸発させ、生成した約6μmの重合

て製造することができる)。

性メソゲン混合物の膜を水銀灯下に40℃で硬化させ た。従来技術の方法に従い製造された例1の反射型偏光 板に比較して、本発明に従い製造された例2~6の反射 型偏光板は改善された性質、例えばより広い帯域幅およ びバックライト上に配置された場合、クロスオーバー角 の発現を伴わない改善されたオフー軸輝度などを示す。 上記例で使用されたものの代わりに、一般的または具体 的に記載されている本発明の反応剤または操作条件を用 いて、上記例を同様の成功をともない反復することがで きる。前記説明から、当業者は本発明の基本的特徴を容 10 相対輝度対視角を示すグラフ。 易に確認することができ、かつまた各種条件および用途 に適応させるために、本発明の精神および範囲から逸脱 することなく種々の変更および修正をなすことができ

43

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の具体的態様に従う表示デバイスの略

【図2.1】例1~6に記載の光学測定に使用された第 一の装置Aの略図。

【図2.2】例1~6に記載の光学測定に使用された第 20 二の装置Bの略図。

【図3.1】例1に従い製造された広帯域反射型偏光板 の透過スペクトルを示すグラフ。

【図3.2】例1に従い製造された広帯域反射型偏光板 を備えた装置Aおよび備えていない装置Bで測定された 相対輝度対視角を示すグラフ。

【図4.1】例2に従い製造された広帯域反射型偏光板 の透過スペクトルを示すグラフ。

【図4.2】例2に従い製造された広帯域反射型偏光板 を備えた装置Aおよび備えていない装置Bで測定された 30 相対輝度対視角を示すグラフ。

【図5.1】例3に従い製造された広帯域反射型偏光板 の透過スペクトルを示すグラフ。

【図5.2】例3に従い製造された広帯域反射型偏光板 を備えた装置Aおよび備えていない装置Bで測定された 相対輝度対視角を示すグラフ。

【図6.1】例4に従い製造された広帯域反射型偏光板 の诱過スペクトルを示すグラフ。

【図6.2】例4に従い製造された広帯域反射型偏光板 を備えた装置Aおよび備えていない装置Bで測定された 相対輝度対視角を示すグラフ。

【図7.1】例5に従い製造された広帯域反射型偏光板 の透過スペクトルを示すグラフ。

【図7.2】例5に従い製造された広帯域反射型偏光板 を備えた装置Aおよび備えていない装置Bで測定された

【図8.1】例6に従い製造された広帯域反射型偏光板 の透過スペクトルを示すグラフ。

【図8.2】例6に従い製造された広帯域反射型偏光板 を備えた装置Aおよび備えていない装置Bで測定された 相対輝度対視角を示すグラフ。

【符号の説明】

10:表示デバイス

11:側面照射型バックライトユニット

12:ランプ

13:光導板および反射板組合わせ

14: 広帯域反射型偏光板

15:四分の一波長薄膜 (QWF)

16:液晶材料膜

17:直線偏光板

18:液晶セル

19:第二直線偏光板

20:視覚者

21:広帯域反射型偏光板

22:四分の一波長薄膜 (QWF)

23:補償膜

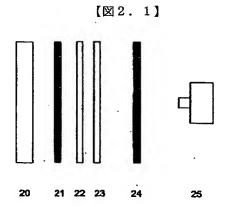
24:直線偏光板

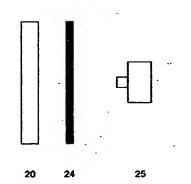
曲線(a):透過光

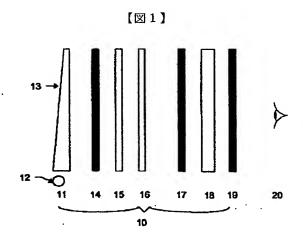
曲線(b):反射光

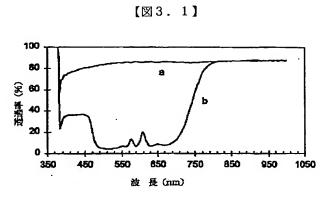
曲線A:装置Aで測定された相対輝度対視角 曲線B:装置Bで測定された相対輝度対視角

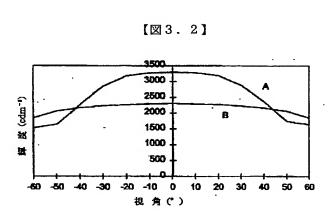
[図2.2]

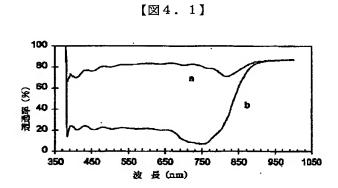


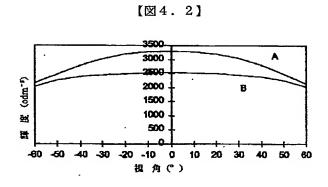


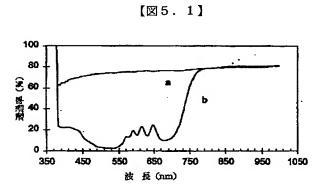


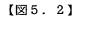


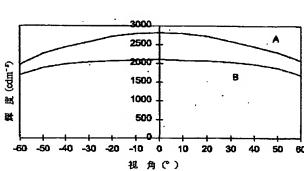




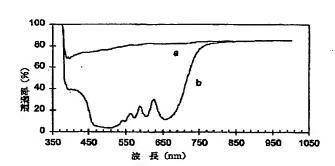


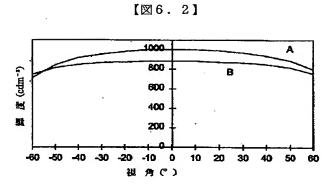




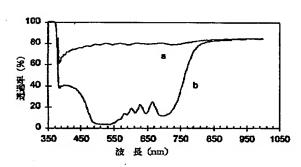


【図6.1】

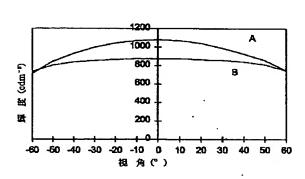




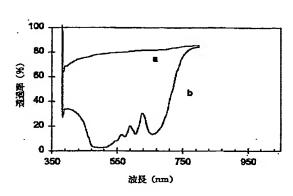
【図7.1】



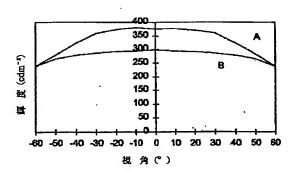
【図7.2】



[図8.1]







フロントページの続き

(71)出願人 591032596

Frankfurter Str. 250, D-64293 Darmstadt, Fed eral Republic of Ge rmany

(72)発明者 マーク・ヴァーラル

ドイツ連邦共和国 デーー64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250 (72)発明者 キム・スレイニイ

ドイツ連邦共和国 デーー64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250

(72)発明者 ジョン=フィリップ・アージェント

ドイツ連邦共和国 デーー64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250

(72)発明者 デービッド・コーツ

ドイツ連邦共和国 デーー64293 ダルム シュタット フランクフルター シュトラ ーセ 250

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

M BLACK BORDERS
M IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
☑ FADED TEXT OR DRAWING
☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.